

18 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 43 42 996 C 2

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 03 C 11/00  
C 03 B 19/08  
C 04 B 14/42  
E 04 B 1/78

21 Aktenzeichen: P 43 42 996.3-45  
22 Anmeldetag: 18. 12. 93  
43 Offenlegungstag: 4. 8. 94  
46 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 19. 12. 96

DE 43 42 996 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Innere Priorität: 32 33 31  
29.01.93 DE 43 02 499.8

73 Patentinhaber:  
Lias-Franken Leichtbaustoffe GmbH & Co KG, 91352  
Hallerndorf, DE

74 Vertreter:  
Kessel und Kollegen, 90402 Nürnberg

72 Erfinder:  
Stiebert, Monika, 98693 Ilmenau, DE; Kleemann,  
Michael, 98693 Ilmenau, DE; Eichel, Ralf, 98693  
Ilmenau, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

|       |              |
|-------|--------------|
| DE-PS | 21 51 232    |
| DE    | 40 38 637 A1 |
| = EP  | 04 84 643    |
| DE    | 39 41 732 A1 |
| AT    | 2 57 078     |
| US    | 26 91 248    |
| EP    | 00 52 693    |

54 Verfahren zur Herstellung von Schaumglasgranulat

57 Verfahren zur Herstellung von als Leichtzuschlag dienen-  
dem Schaumglasgranulat aus gemahlenem Glas, minde-  
stens einem Bindemittel und mindestens einem Blähmittel,  
— bei dem Recyclingglas aus verschiedenen Chargen  
geeigneter Gläser und Zusatzkomponenten zu einer Zielzu-  
sammensetzung des hergestellten Schaumglasgranulats im  
Bereich folgender Gehalte (in Masse-%)

|                                |                  |
|--------------------------------|------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 68,5—75 Masse-%  |
| Na <sub>2</sub> O              | 10— < 14 Masse-% |
| K <sub>2</sub> O               | bis 2,5 Masse-%  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,8—3 Masse-%    |
| CaO                            | > 6—11 Masse-%   |
| MgO                            | 0,5—4 Masse-%    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | bis 0,5 Masse-%  |
| SO <sub>3</sub>                | bis 0,4 Masse-%  |
| TiO <sub>2</sub>               | bis 1 Masse-%    |
| BaO                            | 0,5—3 Masse-%    |
| Sonstige                       | bis 0,5 Masse-%, |

gemischt werden,  
— wobei der Alkalioxydgehalt weniger als 15 Masse-%  
beträgt,  
— die Mischung vermahlen sowie anschließend mit  
dem Bindemittel und dem Blähmittel innig vermischt  
wird,  
— die Mischung mittels Preßwalzen mit Preßdrücken  
von > 100 bis 200 MPa zu Preßlingen geformt wird,  
— die Preßlinge zu Rohgranulat zerkleinert und

— in einem Wärmebehandlungsverfahren mit gesteu-  
tem Temperaturregime geschäumt werden.

DE 43 42 996 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von als Leichtzuschlag dienendem Schaumglasgranulat aus gemahlenem Glas, mindestens einem Bindemittel und mindestens einem Blähmittel, bei dem Recyclingglas aus verschiedenen Chargen geeigneter Gläser und Zusatzkomponenten zu einer Zielzusammensetzung gemischt werden, bei dem diese Mischung vermahlen sowie anschließend mit dem Bindemittel und dem Blähmittel innig vermischt und in einem Formgebungsprozeß behandelt wird, so daß Rohgranulat anfällt, bei dem das Rohgranulat in einem Wärmebehandlungsverfahren mit gesteuertem Temperaturregime geschäumt wird, und bei dem eine chemische Glaszusammensetzung der folgenden oxidischen Bestandteile mit der Maßgabe vorliegt, daß die Summe aller Bestandteile 100 Masse-% beträgt:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ , Sonstige, wobei der Alkalioxidgehalt ( $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ ) in der Summe begrenzt ist.

Das Schaumglasgranulat wird als Leichtzuschlag in zementgebundenen Leichtmörteln, Leichtbetonen und Wärmedämmputzen verwendet und wird aus Recyclingglas hergestellt. Die Herstellung und die Zusammensetzung von Schaumgläsern, auch Blähgläser genannt, sind grundsätzlich bekannt. Die Einsatzfähigkeit eines Schaumglasgranulats in Zementverbunden beinhaltet die Forderung nach einer hohen chemischen Resistenz gegenüber der alkalischen Porenwasserlösung. Diese ist sowohl beim Abbindevorgang als auch zeitweise oder permanent während klimatisch bedingter Durchfeuchtungen der Zementmatrix vorhanden. Die chemische Beständigkeit des Schaumglases selbst ist abhängig von dessen oxidischer Zusammensetzung und der spezifischen Oberfläche, die während einer korrosiven Beanspruchung vorliegt.

Bei einem bekannten (EP-OS 0 484 634) Verfahren der eingangs genannten Art soll der Alkalioxidgehalt wenigstens 15 Masse-% betragen und ist folgende chemische Zusammensetzung des gemahlenen Glases angegeben, jeweils in Masse-%:  $\text{SiO}_2$  70–75,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1–2,  $\text{CaO}$  3–6,  $\text{MgO}$  2–4,  $\text{BaO}$  –1,0,  $\text{Na}_2\text{O}$  14–16,  $\text{K}_2\text{O}$  0,5–1,5 und Sonstiges –0,5. Die in einem Formgebungsprozeß zu behandelnde Mischung wird durch Granulieren zu Granulat geformt. Bei dem Verfahren ist ein relativ großer Alkalioxidgehalt gegeben, wobei für  $\text{Na}_2\text{O}$  14–16% angegeben sind. Dieser relativ hohe Gehalt an Alkalioxid verschlechtert die Beständigkeit des Schaumglasgranulats gegen stark alkalische Lösungen. Die Einsatzfähigkeit eines Schaumglasgranulats in Zementverbunden beinhaltet jedoch die Forderung nach einer hohen chemischen Resistenz gegenüber der alkalischen Porenwasserlösung. Man ist also daran interessiert, den Gehalt an Alkalioxid zu verringern, um eine verbesserte Beständigkeit des Schaumglasgranulats gegen stark alkalische Lösungen zu erreichen. Wenn man bei dem bekannten Verfahren den Gehalt an Alkalioxid verringert, dann verringert sich auch das Ausmaß der erreichbaren Schäumung und erhöht sich die Temperatur des Wärmebehandlungsverfahrens, d. h. die Temperatur, die für die Schäumung nötig ist und bei der die Sinterung erfolgt.

Es ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Schaumglasgranulat bekannt (AT-PS 257 078), das kaum Angaben über die Zusammensetzung der in dem Formgebungsprozeß zu behandelnden Mischung macht. Diese Mischung wird mittels Preßwalzen zu Preßlingen gepreßt, die zerkleinert werden; die Preßwalzen arbeiten mit Preßdrücken von 50–1000 kp/cm<sup>2</sup>, d. h. von 0,5–100 MPa. Es ist nicht zu entnehmen, welchen Einfluß dieser relativ niedrige Preßdruck auf das Ausmaß der erreichbaren Schäumung und die Temperatur der Wärmebehandlung hat.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, bei dem bei einer Verringerung des Alkalioxidgehalts eine Verringerung der erreichbaren Schäumung und eine Erhöhung der Temperatur der Wärmebehandlung vermieden sind. Das erfindungsgemäße Verfahren ist, diese Aufgabe lösend, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkalioxidgehalt weniger als 15 Masse-% beträgt und die chemische Zusammensetzung des hergestellten Schaumglasgranulats im Bereich folgender Gehalte liegt:

|    |                         |                  |
|----|-------------------------|------------------|
| 45 | $\text{SiO}_2$          | 68,5–75 Masse-%  |
|    | $\text{Na}_2\text{O}$   | 10– < 14 Masse-% |
|    | $\text{K}_2\text{O}$    | bis 2,5 Masse-%  |
|    | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 1,8–3 Masse-%    |
|    | $\text{CaO}$            | > 6–11 Masse-%   |
| 50 | $\text{MgO}$            | 0,5–4 Masse-%    |
|    | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | bis 0,5 Masse-%  |
|    | $\text{SO}_3$           | bis 0,4 Masse-%  |
|    | $\text{TiO}_2$          | bis 1 Masse-%    |
| 55 | $\text{BaO}$            | 0,5–3 Masse-%    |
|    | Sonstige                | bis 0,5 Masse-%  |

daß die in dem Formgebungsprozeß zu behandelnde Mischung mittels Preßwalzen zu Preßlingen gepreßt wird und die Preßlinge zu Rohgranulat zerkleinert werden, und daß die Preßwalzen mit Preßdrücken von > 100 bis 200 MPa arbeiten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird unter Verwendung von Recyclingglas, insbesondere Behälterglas und Flachglas, ein Schaumglasgranulat chemisch beständiger Zusammensetzung gegenüber der alkalischen Beanspruchung in der Zementmatrix und gleichzeitig ein Verfahren angegeben, das es gestattet, Schaumglasgranulat bestimmter Zusammensetzung mit gezielten Eigenschaften herzustellen. Dabei ist der Einfluß der Alkalioxide  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  im Zusammenspiel mit den stabilisierenden Oxiden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  auf die chemische Beständigkeit des Schaumglasgranulats im Zement optimiert und sind die anteiligen Gehalte so festgelegt, daß schädigende Wirkung auf die Zementmatrix vermieden werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist

gewährleistet, daß bei einer möglichst niedrig zu haltenden Sintertemperatur eine optimale Ausbildung der Porenstruktur und der damit verbundenen mechanischen und thermischen Eigenschaften des Schaumglasgranulates erfolgt.

Es wurde gefunden, daß die Einhaltung des  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehaltes unter 14 Masse-% und des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes über 1,8 Masse-% für die Alkalibeständigkeit des Schaumglasgranulates in der Zementmatrix von besonderer Bedeutung ist. Die Begrenzung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes auf maximal 3 Masse-% dient vorwiegend dazu, die Sintertemperatur im Bereich von 750°C bis 850°C zu halten und damit Energie zu sparen.

Nach der Erfindung wird der Erdalkaligehalt von 8 bis 15 Masse-% und ein Alkaligehalt von weniger als 15 Masse-% angestrebt. Darin eingeschlossen ist auch die Minimierung des für die Granulation und Schäumung notwendigen Wasserglaszusatzes (Natriumsilikat).

Zuschläge üblicher aufgemahlener Glasrohstoffe wie z. B. Feldspate ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ ), Sande ( $\text{SiO}_2$ ), Tonerdehydrat ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) oder in Form von Kaolinen, Tonen (Alumosilikate) erhöhen die chemische Beständigkeit, erfordern jedoch höhere Sintertemperaturen und verschlechtern die Porenstruktur sowie die Druckfestigkeit. Daher betragen beim erfindungsgemäßen Verfahren die maximalen Beimengungen in Summe 2—5 Masse-% bezogen auf das Glas.

Die Herstellung der Zielzusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt durch ein definiertes Mischen und gemeinsames Aufmahlen von geeigneten Glaschargen und Zusätzen. Folgende Zusätze, die schädliche Auswirkungen des Schaumglasgranulates in der Zementmatrix hervorrufen können, sollten ausgeschlossen werden:

Nitrate

Sulfate und andere Schwefelverbindungen

Chloride

Phosphate

fluorhaltige Verbindungen

borhaltige Verbindungen

Ebenso werden Gläser ausgeschlossen, deren Zusammensetzungen selbst oder in Kombination mit anderen Gläsern ungenügende Alkalibeständigkeit in der Zementmatrix bewirken, insbesondere werden borhaltige und/oder fluorhaltige Gläser nicht für die Herstellung des Schaumglasgranulates des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt. Das Schaumglasgranulat weist in Abhängigkeit von der Korngröße z. B. nachstehende Eigenschaften auf:

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Wärmeleitfähigkeit:   | 0,05—0,060 W/(m·K)   |
| Dichte:               | 200—300 kg/m <sup>3</sup>  |
| Schüttdichte:         | 100—250 kg/m <sup>3</sup>  |
| Porendurchmesser:     | 0,0001—0,5 mm  |
| Gasinhalte der Poren: | $\text{CO}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{N}_2$ , $\text{H}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{O}_2$ , Ar |

Das erzeugte Schaumglasgranulat weist eine über den gesamten Kornquerschnitt gleichmäßige Porenverteilung auf.

Um ein mechanisch stabiles Rohgranulat zu erhalten, wird beim erfindungsgemäßen Verfahren über ein Kompaktier- und Zerkleinerungsverfahren durch die Druckeinwirkung eine notwendig gute Verdichtung und Benetzung aller Glasteilchen bei gleichzeitiger Minimierung des Wasserglaszusatzes erreicht. Die muldenförmig gestalteten profilierten Preßwalzen ermöglichen eine relativ gleichmäßige Verdichtung des Preßgutes über eine Durchwalkung des in den Walzspalt eingezogenen Materials.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist gekennzeichnet durch die Anwendung von Preßdrücken von 100—200 MPa und die Verwendung von Glaspulver der Körnung kleiner 63 µm, vorzugsweise kleiner 40 µm, in Kombination mit einem Wasserglaszusatz (37—40 Be) von 5—10 Masse-% und einem kohlenstoffhaltigen Treibmittel, welches sich vorzugsweise im Wasserglas löst. Es entsteht ein Rohgranulat mit einer Rohdichte von ca. 1,5—1,8 g/cm<sup>3</sup>, das eine sehr feine und homogene Verteilung von Primärporen und Treibmitteln besitzt.

Mit Hilfe des Schäumungsprozesses, der vorzugsweise in einem Drehrohrföfen bei Temperaturen zwischen 700 und 850°C, vorzugsweise 750°C bis 800°C, und Verweilzeiten von 3 bis 30 Minuten, vorzugsweise 15 Minuten, durchgeführt wird, erfolgt die Porenbildung im Durchmesserbereich von 0,0001 mm bis 0,5 mm. Der Hauptteil der Poren ist geschlossen zellig, ihr Durchmesser beträgt weniger als 0,1 mm. Die schüttdichte des Schaumglasgranulates liegt je nach Körnung zwischen 100 und 250 kg/m<sup>3</sup>. Der Schäumungsvorgang wird wesentlich durch den Viskositätsverlauf im Verarbeitungsbereich der sich aus den Ausgangskomponenten neubildenden Glasmatrix beeinflusst. Hierbei trägt das Oxid  $\text{BaO}$  in den Konzentrationen von vorzugsweise mehr als 0,5 Masse-% und weniger als 3 Masse-% dazu bei, das Temperaturintervall der für die Schäumung günstigen Viskosität zu verbreitern. Das Temperaturregime beinhaltet ebenfalls eine definierte Abkühlung der Granalien, um damit zu große thermische Materialspannungen zu vermeiden.

Die Erfindung wird im folgenden an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert:

Zwei Ausgangsgläser wurden in geeigneter Weise vermischt, um die obengenannte Zielzusammensetzung zu erreichen:

# DE 43 42 996 C2

|    | 33,33 Masse %<br>Glas 1<br>%   | 66,67 Masse %<br>Glas 2<br>% | Vermischt<br>% |        |
|----|--------------------------------|------------------------------|----------------|--------|
| 5  |                                |                              |                |        |
|    | SiO <sub>2</sub>               | 69,39                        | 72,89          | 71,72  |
|    | Na <sub>2</sub> O              | 12,49                        | 11,55          | 11,86  |
| 10 | K <sub>2</sub> O               | 3,42                         | 0,99           | 1,80   |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,22                         | 2,21           | 2,55   |
|    | CaO                            | 6,45                         | 9,93           | 8,77   |
| 15 | MgO                            | 2,42                         | 2,03           | 2,16   |
|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,00                         | 0,30           | 0,20   |
|    | SO <sub>3</sub>                | 0,00                         | 0,01           | 0,01   |
| 20 | TO <sub>2</sub>                | 0,00                         | 0,05           | 0,03   |
|    | BaO                            | 2,62                         | 0,00           | 0,87   |
|    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,00                         | 0,02           | 0,01   |
| 25 | MnO                            | 0,00                         | 0,02           | 0,01   |
|    | Summe                          | 100,00                       | 100,00         | 100,00 |

30 Dieses Glas wurde auf eine Feinheit von kleiner 40 µm vermahlen, mit 10 Masse-% Wasserglas (37—40 Be) und 0,3 Masse-% Zucker innig vermischt und mit preßdrücken von ca. 150 MPa über eine Formmuldenwalzenpresse verarbeitet. Die Zerkleinerung der Schülpfen erfolgte mittels einer Hammermühle. Das so gewonnene Gut wurde fraktioniert und das Über- und Unterkorn in den Arbeitskreislauf zurückgeführt. Die Sinterung und Schäumung fand in einem Drehrohrföfen bei 770°C und 15 Minuten statt. Daraufhin erfolgte eine definierte Abkühlung des Materials, um thermische Spannungen zu vermeiden.

35 Die chemische Granulatzusammensetzung betrug bei Vernachlässigung des Glühverlustes:

|    |                                | Masse-% |
|----|--------------------------------|---------|
| 40 | SiO <sub>2</sub>               | 71,94   |
|    | Na <sub>2</sub> O              | 12,27   |
|    | K <sub>2</sub> O               | 1,73    |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,45    |
|    | CaO                            | 8,43    |
| 45 | MgO                            | 2,08    |
|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,19    |
|    | SO <sub>3</sub>                | 0,01    |
|    | TiO <sub>2</sub>               | 0,03    |
|    | BaO                            | 0,84    |
| 50 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,01    |
|    | MnO                            | 0,01    |
|    | Summe                          | 100,00  |

55 Gasinhalte der Poren: CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, Ar.  
Das auf diese Weise hergestellte Schaumglasgranulat besitzt vorzugsweise folgende physikalischen Eigenschaften:

60

65

|   |                       |    |
|---|-----------------------|----|
| Wärmeleitfähigkeit:                                       | 0,06 W/(m·K)          |    |
| Dichte:   | 300 kg/m <sup>3</sup> |    |
| Schüttdichte je Kornfraktion                              |                       |    |
| 0,5—1 mm:   | 250 kg/m <sup>3</sup> | 5  |
| 1—2 mm:   | 225 kg/m <sup>3</sup> |    |
| 2—4 mm:   | 180 kg/m <sup>3</sup> |    |
| 4—8 mm:   | 150 kg/m <sup>3</sup> |    |
| Porendurchmesser:   | 0,0001—0,1 mm         |    |
| mittlerer Porendurchmesser: (Messung mit Hg-Porosimeter): | 0,0005 mm             | 10 |

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von als Leichtzuschlag dienendem Schaumglasgranulat aus gemahlenem Glas, mindestens einem Bindemittel und mindestens einem Blähmittel, — bei dem Recyclingglas aus verschiedenen Chargen geeigneter Gläser und Zusatzkomponenten zu einer Zielzusammensetzung des hergestellten Schaumglasgranulats im Bereich folgender Gehalte (in Masse-%)

|                                |                  |    |
|--------------------------------|------------------|----|
| SiO <sub>2</sub>               | 68,5—75 Masse-%  | 20 |
| Na <sub>2</sub> O              | 10— < 14 Masse-% |    |
| K <sub>2</sub> O               | bis 2,5 Masse-%  |    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,8—3 Masse-%    |    |
| CaO                            | > 6—11 Masse-%   | 25 |
| MgO                            | 0,5—4 Masse-%    |    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | bis 0,5 Masse-%  |    |
| SO <sub>3</sub>                | bis 0,4 Masse-%  |    |
| TiO <sub>2</sub>               | bis 1 Masse-%    | 30 |
| BaO                            | 0,5—3 Masse-%    |    |
| Sonstige                       | bis 0,5 Masse-%, |    |

- gemischt werden, — wobei der Alkalioxidgehalt weniger als 15 Masse-% beträgt, — diese Mischung vermahlen sowie anschließend mit dem Bindemittel und dem Blähmittel innig vermischt wird, — die Mischung mittels Preßwalzen mit Preßdrücken von > 100 bis 200 MPa zu Preßlingen geformt wird, — die Preßlinge zu Rohgranulat zerkleinert und — in einem Wärmebehandlungsverfahren mit gesteuertem Temperaturregime geschäumt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Glaszusammensetzung der Gehalt der Erdalkalioxide CaO, MgO und BaO > 8 bis 15 Masse-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Körnung der vermahlenen Mischung weniger als 63 µm, vorzugsweise weniger als 40 µm beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung des Rohgranulats im Temperaturbereich von 700°C bis 850°C, vorzugsweise von 750°C bis 800°C, über eine Dauer von 3 bis 30 Minuten, vorzugsweise 15 Minuten, durchgeführt wird und die Abkühlung des verschäumten Granulats definiert gesteuert wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Herstellung eines Schaumglasgranulats mit den nachfolgenden physikalischen Eigenschaften eingestellt ist: Wärmeleitfähigkeit: 0,05—0,060 W/(m·K), Dichte: 200—300 kg/m<sup>3</sup> und Schüttdichte 100—250 kg/m<sup>3</sup>.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Herstellung eines Schaumglasgranulats eingestellt ist, bei dem die Oberfläche vorwiegend geschlossenporig ist und im Kern Poren im Durchmesserbereich von 0,0001 mm bis 0,5 mm, vorzugsweise 0,0001 mm bis 0,1 mm vorliegen.